

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72502

(P2002-72502A)

(43)公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/38	5 1 1	G 0 3 F 7/38	5 1 1 2 H 0 2 5
7/075	5 1 1	7/075	5 1 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R 5 F 0 4 6 5 6 8

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願2000-262703(P2000-262703)

(22)出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71)出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社  
東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京  
グリーンコート センターオフィス9階

(72)発明者 長原 達郎  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 クラリアント ジャパン 株式会社川  
越ラボ内

(74)代理人 100108350  
弁理士 鎌尾 宏紀 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン化されたポリシラザン膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物を基板に塗布し、露光後現像することによりパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法において、露光された感光性ポリシラザン組成物のポリシラザンの分解処理時間、パターン化ポリシラザン膜の現像残渣の排除及びパターン化ポリシラザン膜の基板との密着性の改善を図る。

【構成】ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物を基板に塗布し、パターント露光した後、基板を加熱プレート上に置き、基板が例えば30℃以上に加熱された状態で、40%RH以上の湿度となるよう加湿操作された気体と接触させ、次いでアルカリ現像液にて現像することによりポジのパターン化されたポリシラザン膜を形成する。

【特許請求の範囲】  
**【請求項1】** 感光性ポリシラザン組成物を基板に塗布し、露光後現像することによりパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法において、露光された感光性ポリシラザン組成物膜を加湿処理した後現像を行うことを特徴とするパターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

**【請求項2】** 請求項1に記載のパターン化されたポリシラザン膜の形成方法において、加湿処理時に感光性ポリシラザン組成物膜が加熱されていることを特徴とするパターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法、さらに詳細には、パターン形成時間が短縮され、現像後のパターンに現像残渣が発生せず、且つ形成されたパターンの基板への密着性が改善された、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスや液晶表示装置の製作などを始めとする種々の分野において、微細加工あるいはパターンニングのためにポジ型またはネガ型のフォトレジストが用いられていることは周知である。従来、このようなフォトレジストとして、ノボラック樹脂とキノンジアジド感光剤からなるポジ型感光性組成物、化学増幅型のポジ型あるいはネガ型感光性組成物、ポリビニルシンナメート系感光性組成物、ビスマジドーゴム系感光性組成物、光重合系感光性組成物などのネガ型レジスト等種々のものが用いられている。このようなフォトレジストには、使用目的に応じ種々の特性が要求される。例えば、半導体デバイスの加工においては、高感度、高解像度、耐エッチング性などの特性が要求される。

【0003】一方、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板などの製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターンニング加工されている。このような要素は、例えば半導体デバイス等の製造工程（例えば、CVDによる配線蒸着工程）においては400℃を超える高温に曝される。従って、このような高温に曝される層間絶縁膜などの材料には、耐熱性の点から有機材料では十分には対応できず、無機材料の使用が望まれている。かかる無機材料としては、シリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性等にも優れているため、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板等において有用なパターン化被膜として用いられている。

【0004】このようなパターン化されたシリカ系セラミックス膜は、パターン化されたフォトレジストをエッティングマスクとして用い、セラミックス膜をエッティングすることにより形成されるのが一般的である。これに

対し、例えば、特開平5-88373号公報には、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去し、その後パターン化されたポリシラザン膜をセラミックス膜に転化することにより、セラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。この方法は、光照射部分が硬化して残留するのでネガ型のフォトレジストであると見ることができる。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっており、このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性など耐エッチング性の高い材料が望まれる。また、パターンングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、該被膜材料として、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜において要求される高耐熱性、低誘電率、透明性等の諸特性に優れた材料であることが望まれる。かかる要請に応えるべく、本発明者らは、特願平11-283106号において、ポリシラザンと光酸発生剤とを含むポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物を用い、これを塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法及び当該パターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法を提案した。この方法においては、感光性ポリシラザン組成物膜の露光部分において生成した酸によりポリシラザンのSi-N結合が解離し、H<sub>2</sub>O分子との反応によりシラノール(Si-OH)結合が形成され、ポリシラザンの分解が起こる。この提案された方法においては、ポリシラザンの分解を図るために、露光後の感光性ポリシラザン組成物膜を水と接触させることが記載されている。

【0006】また、本発明者らは、特願平12-108023号において、ポリシラザンとして変性ポリシルセスキアザンを用いることにより、保存安定性が改善されたポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物を提供したが、露光後の感光性ポリシラザン組成物の分解を行うための方法としては、上記特願平11-283106号と同じく感光性ポリシラザン組成物を水と接触させることが記載されているのみである。しかし、露光した感光性ポリシラザン組成物を水と接触させてポリシラザンの分解を図る場合、ポリシラザンの分解が感光性ポリシラザン組成物の膜表面近傍でしか進まないためと考えられるが、分解処理条件によってはその後のアルカリ水溶液による現像時に露光部の除去が充分に行われず、現像後にパターンに現像残渣が存在することがある。

【0007】本発明の目的は、感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法において、露光後の感光性ポリシラザン組成物の分解工程におけるポリシラザンの分解に要する時間が短かく、また現像後のパターンに現像残渣のない、パターン化されたポリシラザン膜を形成する方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、上記パターン化されたポリシラザン膜の基板への密着性を改善する方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決する手段】本発明者は、鋭意検討を行った結果、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物のようなポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜を形成する際に、露光された感光性ポリシラザン組成物膜を、水蒸気含有気体と接触させ、ポリシラザンの分解を行う、即ち加湿処理することにより、短時間でポリシラザンの分解が行われ、且つ現像後のパターンに現像残渣も発生しないこと、その際気体の水蒸気の含有量を増す、或いは加湿処理時に感光性ポリシラザン組成物膜を加熱された状態にすると分解時間の短縮化がさらに図られること、また該膜が加熱されていると膜表面への結露の条件も緩和されるため、加湿処理雰囲気の水蒸気分圧をより高くすることが可能となり、これによりポリシラザンの分解に要する時間をさらに短くすることができる上、現像時の加熱によりポリシラザン膜の基板への密着性も向上することを見出しており、本発明をなしたものである。

【0009】すなわち、本発明は以下の構成からなるポリシラザン膜の形成方法である。

(1) 感光性ポリシラザン組成物を露光後現像することによりパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法において、露光された感光性ポリシラザン組成物を加湿処理した後現像を行うことを特徴とするパターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

(2) 上記(1)のパターン化されたポリシラザン膜の形成方法において、加湿処理時に感光性ポリシラザン組成物膜が加熱されていることを特徴とするパターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

【0010】上記本発明の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜は、そのまま例えエッチングレジストあるいは表示素子などの素子中のパターン化被膜として利用することができる。本発明の方法において用いられる感光性ポリシラザン組成物はポジ型であるので解像度は高く、また従来の有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高い。また、本発明の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜は、長時間放置するか、または焼成することにより、シリカ系セラミックスに転化され、この転化されたセラミックス膜は高耐熱性、低誘電率、透明性等に優れた被膜であるの

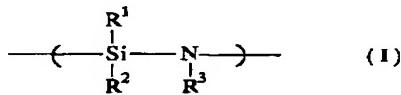
で、層間絶縁膜などとして好適に用いることができる。

【0011】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明のパターン化されたポリシラザン膜の形成方法は、これに限定されるものではないが、(a) 感光性ポリシラザン組成物の基板に塗布して塗膜を形成する工程、(b) 前記塗膜に光をパターン状に照射する露光工程、(c) パターン露光された基板を、必要であれば基板を加熱した状態で、水蒸気を含む気体と接触させ、ポリシラザンを分解させる加湿処理工程、(d) 前記塗膜の光照射された部分を溶解除去する現像工程を含む。以下、本発明のパターン化されたポリシラザン膜の形成方法を、この例示した方法に沿って、具体的に説明する。

【0012】まず、本発明のパターン化されたポリシラザン膜を形成する方法においては、感光性組成物として、ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物のようなポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物が用いられる。このポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物において用いられるポリシラザンとしては、例えば、次のようなものを挙げることができる。

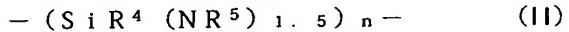
【0013】(イ) 一般式(I)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。)で表される骨格を含む数平均分子量100~50,000のポリシラザン又はその変性物。

【0014】(ロ) 一般式(II) :



(式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、nは任意の整数である。)で表される骨格を含む数平均分子量100~100,000のポリシルセスキアザン及びその変性物。

【0015】(ハ) 主たる繰り返し単位として- (RSiN<sub>3</sub>) -、- (RSiN<sub>2</sub>O) -、- (RSiNO<sub>2</sub>) -及び- (RSiO<sub>3</sub>) -〔式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である〕を含む数平均分子量300~100,000のポリオルガノシリカザン。

50 【0016】(ニ) 一般式(III) :

- [S i R<sup>6</sup> (N R<sup>7</sup>)<sub>1.5</sub>] - (III)

を基本構成単位とし、さらに一般式：

- [S i R<sup>6</sup><sub>2</sub> N R<sup>7</sup>] - 及び／又は - [S i R<sup>6</sup><sub>3</sub> (N R<sup>7</sup>)<sub>0.5</sub>] -

で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して 0.1 モル%～100 モル%含有する数平均分子量 100～100,000 の変性ポリシラザン。（式中、R<sup>6</sup> は、各々独立に、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R<sup>7</sup> は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。）

【0017】本発明で用いられる感光性ポリシラザン組成物において、ポリシラザンは、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物も利用できる。用いられるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。これらポリシラザンについては、得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点からはオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。

【0018】上記で述べたポリシラザンは、公知であるか公知の方法にしたがって製造することができる。具体的には、ポリシラザンの製造については、例えば、特公昭 63-16325 号公報、特開昭 61-89230 号公報、同 62-156135 号公報、D. Seyferth ら, Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January (1983), Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) などに記載されている。また、分子内に架橋構造を有するポリシラザンについては、特開昭 49-69717 号公報、D. Seyferth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July (1984) で報告されている様なものであってもよいし、さらに構造中に金属原子を含むポリメタロシラザンであってもよい。

【0019】その他、特開昭 62-195024 号公報に報告されているような繰り返し単位が [(S i H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (N H)<sub>m</sub>] 及び [(S i H<sub>2</sub>)<sub>r</sub> O] (これら式中、n、m、r はそれぞれ 1、2 又は 3 である) で表されるポリシロキサザン、特開平 2-84437 号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭 63-81122 号、同 63-191832 号、特開平 2-77427 号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平 1-138108 号、同 1-138107 号、同 1-203429 号、同 1-203430 号、同 4-63833 号、同 3-320167 号公報に報告されているような分子量を増加させたり

（上記公報の前 4 者）、耐加水分解性を向上させた（後 2 者）無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平 2-175726 号、同 5-86200 号、同 5-331293 号、同 3-31326 号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平 5-238827 号、同 6-122852 号、同 6-299188 号、同 6-306329 号、同 6-240208 号、同 7-196986 号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0020】本発明において好適に用いることができるポリシラザンは、主として上記一般式 (II) で表される骨格を含む数平均分子量 100～100,000、好ましくは 300～10,000 のポリシルセスキアザンおよびその誘導体である。より好適なポリシルセスキアザンは、式 (II) 中、R<sup>4</sup> がメチル基であり且つ R<sup>5</sup> が水素であるポリメチルシラザン又は、式 (II) 中、R<sup>4</sup> がフェニル基であり且つ R<sup>5</sup> が水素であるポリフェニルシラザンである。このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料に R<sup>4</sup> S i C<sub>1</sub>3 を使用することにより容易に得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスについては、例えば特公昭 63-16325 号公報を参照されたい。

【0021】また、上記 (ハ) で述べたポリオルガノシリコキサザンも本発明において好適に用いることができるポリシラザンである。このポリオルガノシリコキサザンは、一般式 R<sub>n</sub> S i X<sub>4-n</sub> [式中、R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、X はハロゲン原子であり、そして n は 1 又は 2 である] で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシリコキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシリコキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシリコキサザン及びその製造方法の詳細については、特願平 10-528633 号明細書 (WO 98/029475) を参照されたい。

【0022】また、本発明においては、上記 (ニ) に記載された変性ポリシルセスキアザンもポリシラザンとして好ましく用いることができる。この変性ポリシルセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として R<sup>6</sup> S i C<sub>1</sub>3、R

$\text{S}_{12}$ 及び/又は $\text{R}^6_3\text{S}_{12}$ を、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用することにより容易に得ることができる。

【0023】本発明において好ましく用いられる感光性ポリシラザン組成物には、光酸発生剤が含まれる。この光酸発生剤の例としては、具体的には過酸化物、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ニトロベンジルエステルなどが挙げられる。また、ベンゾイントシレートも有用である。これらの光酸発生剤は、必要に応じて組み合わせて使用することもできる。以下、過酸化物、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ニトロベンジルエステルの具体例を示すが、これは単なる例示であって、本発明のパターン化された感光性ポリシラザン組成物に用いることができる光酸発生剤が、これら具体的に記載されたものに限定されるものではない。

【0024】過酸化物系の光酸発生剤：3, 3', 4, 4' - テトラ (t-ブチルペルオキシジカルボニル) ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロドデカン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、P-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサンイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシ

ジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) ペルオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (ネオデカノイルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシ-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサン、1-シクロヘキシ-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシソブチレート、t-ヘキシルペルオキシソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス (t-ブチルペルオキシ) イソフタレート、t-ブチルペルオキシリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1, 3-ジ (t-ブチルペルオキジカルボニル) ベンゼン、等。

【0025】ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル：1, 2-ナフトキノン- (2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン- (2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との (モノ~トリ) エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との (モノ~トリ) エステル、等。

【0026】ニトロベンジルエステル：ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等。

【0027】これら光酸発生剤の感光性ポリシラザン組成物中での含有量は、光酸発生剤の種類及び感光性組成物の用途に応じ適宜の量とされるが、一般にはポリシラザン重量に対して0.05～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは1～20重量%である。

【0028】本発明で使用されるポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じ増感色素が含有されてもよい。光酸発生剤及び増感色素の組み合わせによっては、露光の際高圧水銀灯(360～430nm)などのより安価な光源により露光を行うことが可能となる。増感色素としては、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、ピリリウム塩及びチオピリリウム塩や、シアニン染料、カルボシアニン染料などの染料が挙げられる。これら増感色素は、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～50重量%、好ましくは1～20重量%で用いられる。

【0029】また、増感色素を用いた場合には、得られた被膜が着色することがある。当該組成物をエッティングレジストなどのレジストとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストは除去されるのでレジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、パターン化された被膜を焼成し、パターニング後に該被膜を除去することなく使用する場合、例えば焼成後の被膜を表示素子の層間絶縁膜などとして用いる場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、通常、被膜焼成時に、感光性ポリシラザン組成物中に含まれる光酸発生剤により増感色素が分解され、被膜は透明化されるためあまり問題となることはないが、使用目的によっては更に透明無着色の被膜が必要とされる場合もある。このような場合には、感光性ポリシラザン組成物中に、被膜焼成時に増感色素を分解することができるが、光反応には関与しない酸化触媒を別途添加してもよい。このような酸化触媒の例としては、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等を挙げることができる。酸化触媒を添加する場合、酸化触媒の量は、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色することができる他、ポリシラザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0030】また、感光性ポリシラザン組成物には、顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れ、パターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを得ることができる。ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅ク

ロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05～1000重量%、好ましくは10～500重量%である。

【0031】感光性ポリシラザン組成物において溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテノン；n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；p-メンタン；ジブロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類；メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。溶剤の使用量は、組成物中、ポリシラザン濃度が0.1～50重量%、より好ましくは0.1～40重量%となる量で用いられる。

【0032】さらに、感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じシリカ等の酸化物系無機物、炭化珪素、窒化珪素などの非酸化物系無機物、金属粉などの充填材、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、PH調整剤、分散剤・表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてよい。

【0033】感光性ポリシラザン組成物は、ロールコート、浸漬コート、バーコート、スピンドルコート、スプレーコートなど従来知られた塗布法或いは印刷などにより、シリコン基板、ガラス基板等の任意の基板上に塗布され、塗膜が形成される。塗膜は、必要に応じ、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、プリベーク(加

熱処理)される。塗膜は必要であれば繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることもできる。所望の膜厚は、例えば、フォトレジストの場合には0.05~2 μm、層間絶縁膜の場合には0.5~4 μm、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には0.3~3 μm、等が目安となる。

【0034】感光性ポリシラザン組成物の塗膜は、次いで露光される。この露光工程においては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、X線、電子線等を露光光源として用い、必要に応じフォトマスクを用いてパターン状の光照射がなされる。露光の際の照射光のエネルギー量は、光源や塗膜の膜厚にもよるが、通常0.05 mJ/cm<sup>2</sup>以上、望ましくは0.1 mJ/cm<sup>2</sup>以上である。上限は特にないが、あまりに照射量を多く設定すると処理時間の関係から実用的でなく、通常1000 mJ/cm<sup>2</sup>以下である。露光は、一般に周囲雰囲気(大気中)あるいは窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0035】光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物の露光により、組成物内に酸が発生し、これによりポリシラザンのSi-N結合が解離する。次いで、露光された感光性ポリシラザン組成物は、加湿処理にかけられる。この加湿処理により膜中に水分供給が継続的に行われると、一旦Si-N結合の解離に寄与した酸が繰り返し解離触媒として働き、SiOH化が促進されることとなる。

【0036】したがって、感光性ポリシラザン組成物と接触される気体の湿度は高ければ高いほどポリシラザンの分解は速くなるが、気体の湿度があまりに高くなりすぎると、感光性ポリシラザン組成物により形成された膜表面に気体からの水蒸気が結露する恐れがある。一旦結露が起こると結露した水は水素結合によって見かけ上大きな分子としてしか動けないと考えられるが、感光性ポリシラザン組成物により形成された膜の表面近傍でしかポリシラザンの分解作用が進まない場合もある。また、これにより、結露した水が付着した部分の分解速度が低くなるためと推測されるが、その後のアルカリ水溶液による現像時に露光域に除去できない領域、即ち現像残渣が発生する場合もある。これを防ぐため、塗布膜表面に結露が生じない範囲で気体の湿度条件が調整される必要がある。この気体の湿度は、基板の温度に対する相対湿度という尺度で表現した場合、35%RH以上が望ましく、より好ましくは40%RH以上、更に好ましくは50%RH以上である。相対湿度の上限は特にないが、あまり高くなると上記したように結露が発生する恐れがあり、この観点から90%RH以下の相対湿度を有する気体を利用するのが実用的である。

【0037】このポリシラザンの加湿工程においては、

水蒸気を含む気体が基板に触れるようにしてやればよい。露光された感光性ポリシラザン組成物の膜と水蒸気を含む気体との接触のためには、通常加湿処理装置内に露光された感光性ポリシラザン組成物の膜を有する基板を置き、水蒸気を含む気体をこの処理装置内に連続的に導入するようにしてやればよい。また、この時必要であれば導入する気体の湿度を更に加湿して、被膜に接触する気体の湿度を高くするようにしてもよい。処理装置の内容量が大きく、被膜の分解に要する水分が十分に装置内に存在する場合には、処理装置に水蒸気を含む気体を連続的に供給しなくててもよいし、処理装置内に水蒸気のみを補充するようにしてもよい。このとき、基板を、例えば加熱プレートに乗せ、加湿処理中加熱を行うようする方が好ましい。過剰な水蒸気が基板に触れないよう所定時間上記の状態を保持した後、基板は取り出され、室温に戻される。基板の加熱温度は、温度が高いければ高いほど塗膜表面への結露が起こり難くなる。このため、気体に含有される絶対水蒸気量をより高く設定することができるので、基板の加熱温度は高い温度である方が好ましい。加熱温度は室温以上、望ましくは30℃以上とされるが、100℃以上の温度においては、加圧型の加熱・加湿器でないと水蒸気分圧を上げることができないので注意が必要である。またあまり高い温度であると、加湿により生成したSiOHがSiOSi化し、アルカリ水溶液に不溶となる恐れがある。したがって実用的な上限温度は100℃程度である。なお、上記においては基板を処理装置内におく場合について述べたが、加湿処理は処理装置を用いず大気中で行ってもよい。また、基板の加熱は、上記加熱プレートによる加熱の他、加湿処理に用いる気体を予め加温しておき、これを加湿処理装置に導入するなど任意の方法で行えばよい。

【0038】ポリシラザンの分解促進工程後、感光性ポリシラザン組成物膜は、パドル現像、ディップ現像、シャワー現像など公知の現像方法を用い、アルカリ現像液により現像される。これにより、感光性ポリシラザン組成物膜の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターンが形成される。未露光部のポリシラザン膜はアルカリ現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度が得られる。

【0039】アルカリ現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TM1AH)、コリン、珪酸ナトリウム・水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が挙げられる。ポリシラザン膜が、半導体デバイスのエッチングパターンとして用いられる場合、或いはシリカ系セラミックスに転化された後層間絶縁膜として用いられる場合には、現像液中に金属イオンを含まないアルカリの水溶液を用いることが望ましい。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1~5分、好ましくは0.5~3分である。また、

13

現像処理温度は、一般に20~50℃、好ましくは20~30℃である。

【0040】現像後のパターン化されたポリシラザン膜は、純水でリノスされ、乾燥され、そのままエッティングマスクとして用いられるか、または純水リノス後長時間（例えば、1日以上）放置する又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化され、層間絶縁膜等として使用される。焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品等の耐熱性にもよるが、一般に50~1000℃、好ましくは100~1000℃、より好ましくは150℃~450℃で、5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13}\Omega\cdot cm$ 以上を示すことができる。

## 【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の態様がこれら実施例記載のものに限定されるものではない。

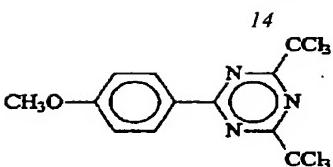
## 実施例1

- [SiCH<sub>3</sub>(NH)<sub>1.5</sub>] - を基本構成とし、- [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH)<sub>0.5</sub>] - を5モル%含有する変性ポリシルセスキアザンに対し、光酸発生剤として、式(IV)：

## 【0042】

## 【化2】

\*



... (IV)

【0043】で示されるトリアジン誘導体を1重量%添加し、この混合物を全固体分濃度が10重量%濃度となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）で希釈して、感光性ポリシラザン組成物を調製した。この感光性ポリシラザン組成物をシリコン基板上にスピンドルコート（1000 rpm）し、90℃、90秒のプリペークを行い、0.4 μm厚の塗膜を形成した。この感光性ポリシラザン組成物の塗膜を有する基板を、露光装置として、KRFエキシマレーザ露光装置を用い、種々の線幅を有する1:1ライン・アンド・スペースパターンを有するマスクを通して、10 mJ/cm<sup>2</sup>から1000 mJ/cm<sup>2</sup>まで15 mJ/cm<sup>2</sup>ステップで照射量を変えて露光した。次いで、25℃、60%RHにて5分間の加湿処理を行い、基板を

20 2.38重量%TMAH水溶液で1分間現像し、その後基板を純水によりリノスして、得られたパターンをSEM観察し、露光部の膜が完全に除去できた露光量を感度として定義して観察し、表1の結果を得た。

## 【0044】比較例1

加湿処理条件を表1記載の条件とすること以外は実施例1と同様を行い、表1の結果を得た。

## 【0045】

## 【表1】

	加湿処理条件			感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
	温度 (℃)	湿度 (%RH)	処理時間 (分)	
実施例1	25	50	5	70
比較例1	25	35	0	>1000

【0046】上記表1の結果から、処理時の雰囲気の湿度を上昇させることにより、感光性ポリシラザン組成物の感度が向上し、これにより、処理時間を短縮することができることが分かる。

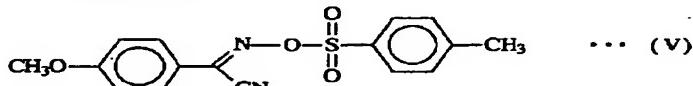
## 【0047】実施例2~4

- [SiCH<sub>3</sub>(NH)<sub>1.5</sub>] - を基本構成とし、-

※ [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH)] - を10モル%含有する変性ポリシルセスキアザンに対し、光酸発生剤として、式(V)：

## 【0048】

## 【化3】



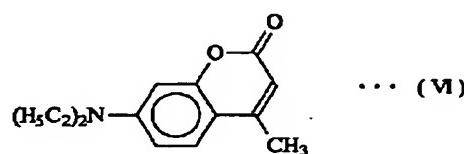
... (V)

【0049】で示されるスルホキシム誘導体を5重量%、増感色素として、式(VI)：

## 【0050】

## 【化4】

50



... (VI)

【0051】で示されるクマリン誘導体を10重量%それぞれ添加し、全固体分濃度が10重量%濃度となるように酢酸ブチルで希釈して、感光性ポリシラザン組成物を調製した。この感光性組成物をシリコン基板上にスピニコート(1000 rpm)し、スピニ乾燥を行い、0.4 μm厚の塗膜を形成した。次いでi線露光装置にて種々の線幅を有する1:1ライン・アンド・スペースパターンを有するマスクを通して、0.1 mJ/cm<sup>2</sup>から1 mJ/cm<sup>2</sup>までは0.1 mJ/cm<sup>2</sup>ステップの照射量、1 mJ/cm<sup>2</sup>から10 mJ/cm<sup>2</sup>までは1 mJ/cm<sup>2</sup>ステップの照射量、10 mJ/cm<sup>2</sup>から100 mJ/cm<sup>2</sup>までは10 mJ/cm<sup>2</sup>ステップ\*

\*の照射量、100 mJ/cm<sup>2</sup>から1000 mJ/cm<sup>2</sup>までは100 mJ/cm<sup>2</sup>ステップの照射量によりそれぞれ露光した。次いで、露光された基板を加湿処理装置内の加熱プレート上に乗せ、表2に記載の加湿処理条件で処理し、実施例1と同様にして現像処理、リノス処理を行い、表2に記載の感度を得た。

#### 【0052】比較例2

加湿処理条件を表2記載の条件とすること以外は実施例2と同様に行い、表2の結果を得た。

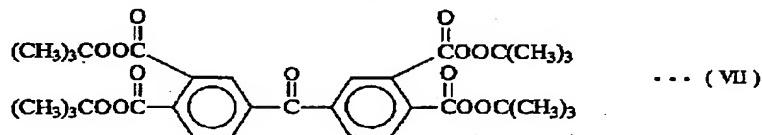
#### 10 【0053】

【表2】

	加湿処理条件			感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
	温度 (℃)	湿度 (%RH)	処理時間 (分)	
実施例2	25	60	5	70
実施例3	50	50	3	10
実施例4	90	50	1	0.2
比較例2	25	35	0	>1000

【0054】表1及び表2から明らかなように、処理を行う際に基板を加熱することにより、処理時間の短縮化が図れるとともに、同じ湿度で処理を行っても加熱条件下で加湿処理を行えば感度の向上が見られ、したがってこれによる処理時間の短縮化も可能となることが分かる。

#### 【0055】実施例5~7



【0057】で示される過酸化物を1重量%添加し、この混合物を全固体分濃度が30重量%濃度となるようにPGMEAで希釈して、感光性ポリシラザン組成物を調製した。この感光性ポリシラザン組成物をシリコン基板上に3000 rpmでスピニコートし、60℃、60秒のプリベークを行い、0.8 μm厚の塗膜を形成した。この感光性ポリシラザン組成物の塗膜を有する基板を、露光装置として電子線露光装置を用い、種々の線幅を有する1:1ライン・アンド・スペースパターンを有する★

★マスクを通して、80 μC/cm<sup>2</sup>の露光量でパターン焼付けを行った。次いで、表3に記載の加湿処理条件で基板の処理を行った後、2.38重量%TMASH水溶液で1分間現像し、その後基板を純水リノスして、得られたパターンをSEMにて観察し、パターンの倒壊の様子を確認した。倒壊しない最小パターン線幅を表3に示す。

#### 40 【0058】

【表3】

	加湿処理条件			倒壊しない 最小パターン (μm)
	温度 (℃)	湿度 (%RH)	処理時間 (分)	
実施例5	25	50	10	0.5
実施例6	30	50	3	0.3
実施例7	70	50	3	0.075

【0059】表3から明らかなように、加熱、加湿条件下での現像処理により、パターンの倒壊が起こりにくく

なる、すなわちパターンの基板への密着性が改善されることが分かる。

## 【0060】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、感光性ポリシラザン組成物の露光後のポリシラザン分解促進処理を水蒸気含有气体を用いて行うことにより、短時間で加湿処理を行うことができる。また、その際气体の湿度を高くすることにより感度の改善が図られるとともに、処理時間の短縮を図ることもできる。さらに、その際基板を加熱した状態で加湿処理を行えば更に高湿度条件での処理が可能となり、更なる感度の改善、処理速

度のアップ、基板と感光性ポリシラザン組成物との密着性の改善も可能となるという効果を得ることができる。また、本発明により得られたパターン化されたポリシラザン膜は、そのままでエッティングレジストなどのレジストあるいは表示素子などを構成する被膜として利用することができるとともに、シリカ系セラミックス被膜に転化させることにより、半導体デバイスあるいは液晶表示装置などの層間絶縁膜等として使用することができる。

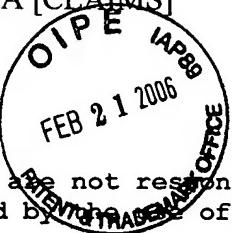
## フロントページの続き

(72)発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 クラリアント ジャパン 株式会社川  
越ラボ内

F ターム(参考) 2H025 AB16 AB17 AC04 AC05 AC06  
AC08 AD03 BE00 BE01 BE04  
BF30 FA12 FA17 FA29  
2H096 AA25 AA27 BA11 FA01 FA03  
FA04 GA08 HA01  
5F046 LA01 LA18

## \* NOTICES \*



JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the translation of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by developing negatives after carrying out humidification processing of the exposed photosensitive polysilazane constituent film in the approach of forming the polysilazane film patternized by applying a photosensitive polysilazane constituent to a substrate and developing it after exposure.

[Claim 2] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by heating the photosensitive polysilazane constituent film at the time of humidification processing in the formation approach of the patternized polysilazane film according to claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the formation approach of the patternized polysilazane film that the adhesion to the substrate of the approach of forming the polysilazane film patternized using the photosensitive polysilazane constituent and the pattern with which pattern formation time amount was shortened by the detail, and it was formed [ did not generate development residue and ] in the pattern after development has been improved, further.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The things for which the photoresist of a positive type or a negative mold is used for micro processing or patterning including various fields, such as a semiconductor device and manufacture of a liquid crystal display, are common knowledge. Conventionally, various things, such as negatives resist, such as a positive type of the positive type photosensitivity constituent which consists of novolak resin and a quinone diazide sensitization agent, and a chemistry magnification mold or a negative-mold photosensitivity constituent, a polyvinyl cinnamate system photosensitivity constituent, a bis-azide-rubber system photosensitivity constituent, and a photopolymerization system photosensitivity constituent, are used as such a photoresist. According to the purpose of use, various properties are required of such a photoresist. For example, in processing of a semiconductor device, properties, such as high sensitivity, high resolution, and etching-proof nature, are required.

**[0003]** On the other hand, in manufacture of a semiconductor device, a liquid crystal display, a printed circuit board, etc., patterning processing of various elements is carried out including the interlayer insulation film. Such an element is put to the elevated temperature which exceeds 400 degrees C in production processes (for example, wiring vacuum evaporation process by CVD), such as a semiconductor device. Therefore, with an organic material, it cannot fully respond to ingredients, such as an interlayer insulation film put to such an elevated temperature, from a heat-resistant point, but they are expected use of an inorganic material. As this inorganic material, since the silica system ceramic film is excellent in abrasion resistance besides thermal resistance, corrosion resistance, insulation, transparency, etc., it is used as a useful patternizing coat in the semiconductor device, the liquid crystal display, the printed circuit board, etc.

**[0004]** As for such patternized silica system ceramic film, it is common to be formed by etching the ceramic film, using the patternized photoresist as ETCHINGUMASUKU. On the other hand, after applying the coating liquid containing polysilazane, forming a paint film on a substrate, irradiating ultraviolet rays in the shape of a pattern under an oxidizing atmosphere at this paint film and making JP,5-88373,A harden an ultraviolet-rays exposure part for example, the approach of forming a ceramic film pattern is indicated by by converting into the ceramic film the polysilazane film which removed the ultraviolet-rays unexposed part and was patternized after that. It can be concluded that this approach is the photoresist of a negative mold since an optical exposure part hardens and remains.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** By the way, detailed-izing of processing of a semiconductor

device etc. is being enhanced, for this reason, it is a positive type with resolution high as a type of a resist, and a high ingredient of ETCHINGU-proof nature, such as oxygen-proof plasma nature, is desired. Moreover, when using it, making the coat which carried out patterning remain as an interlayer insulation film, to be the ingredient excellent in many properties, such as high thermal resistance demanded as this coat ingredient in an interlayer insulation film besides the requirements accompanying the above-mentioned detailed-izing, a low dielectric constant, and transparency, is desired. this invention persons set to Japanese Patent Application No. No. 283106 [ 11 to ] in order to respond to this request. The process which applies this and forms a paint film using the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, Grow into said paint film including the process which irradiates light in the shape of a pattern, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated. The formation approach of the patternized insulator layer which changes including the process made to convert into a silica system ceramic coat was proposed by leaving or calcinating the formation approach of the patternized polysilazane film, and the patternized polysilazane film concerned in a perimeter ambient atmosphere. In this approach, Si-N association of polysilazane \*\*\*\* with the acid generated in the exposure part of the photosensitive polysilazane constituent film, silanol (Si-OH) association is formed of a reaction with an H<sub>2</sub>O molecule, and decomposition of polysilazane takes place. In this proposed approach, in order to aim at decomposition of polysilazane, contacting the photosensitive polysilazane constituent film after exposure in water is indicated. [0006] Moreover, although this invention persons offered the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type with which preservation stability has been improved by using denaturation poly sill sesquiAZAN as polysilazane in Japanese Patent Application No. No. 108023 [ 12 to ] It is [ that contacting a photosensitive polysilazane constituent in water as an approach for disassembling the photosensitive polysilazane constituent after exposure as well as above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 283106 / 11 to / is only indicated, and ]. However, although it thinks for decomposition of polysilazane to progress only near the film front face of a photosensitive polysilazane constituent when contacting the exposed photosensitive polysilazane constituent in water and aiming at decomposition of polysilazane, depending on decomposition processing conditions, removal of the exposure section is not fully performed at the time of the development by the subsequent alkali water solution, but development residue may exist in a pattern after development.

[0007] The purpose of this invention is offering how the time amount which decomposition of the polysilazane in the decomposition process of the photosensitive polysilazane constituent after exposure takes forms the patternized polysilazane film which does not have development residue in the pattern after short \*\*\*\* and development in the approach of forming the polysilazane film patternized using the photosensitive polysilazane constituent. Moreover, other purposes of this invention are offering the approach of improving the adhesion to the substrate of the polysilazane film by which patternizing was carried out [ above-mentioned ].

[0008]

[Means for Solving the Problem] In case this invention person forms the polysilazane film patternized using the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type like [ as a result of inquiring wholeheartedly ] the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent By contacting the exposed photosensitive polysilazane constituent film into a steam content gas, and decomposing polysilazane, namely, carrying out humidification processing Decomposition of polysilazane is performed for a short time, and development residue is not generated to the pattern after development, either, If the content of a gaseous steam is increased in that case or it changes into the condition that the photosensitive polysilazane constituent film was heated at the time of humidification processing, shortening of the resolving time will be attained further, Moreover, since the conditions of the dew condensation to a film front face will also be eased if this film is heated, It becomes possible to make higher the steam partial pressure of a humidification processing ambient atmosphere, when time amount which decomposition of polysilazane takes to this can be shortened further, it finds out that the adhesion to the substrate of the polysilazane film also improves with heating

at the time of development, and this invention is made.

[0009] That is, this invention is the formation approach of the polysilazane film which consists of the following configurations.

[1] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by developing negatives after carrying out humidification processing of the exposed photosensitive polysilazane constituent in the approach of forming the polysilazane film patternized by developing negatives after exposing a photosensitive polysilazane constituent.

[2] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by heating the photosensitive polysilazane constituent film at the time of humidification processing in the formation approach of the polysilazane film that the above [1] was patternized.

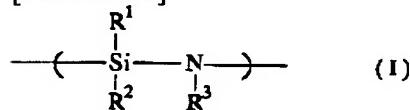
[0010] The patternized polysilazane film which was formed by the approach of above-mentioned this invention can be used as it is, for example as a patterning coat in components, such as etching resist or a display device. Since the photosensitive polysilazane constituent used in the approach of this invention is a positive type, its oxygen-proof plasma nature is higher than the resist of the conventional organic material system with high and resolution. Moreover, since it is the coat was converted into the silica system ceramics and this converted ceramic film excelled [ coat ] in high thermal resistance, a low dielectric constant, transparency, etc. by leaving the patternized polysilazane film which was formed by the approach of this invention for a long time, or calcinating, it can use suitably as an interlayer insulation film etc.

[0011] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The formation approach of the polysilazane film that this invention was patternized The process which applies to the substrate of (a) photosensitivity polysilazane constituent, and forms a paint film although not limited to this, (b) when required for said paint film in the exposure process which irradiates light in the shape of a pattern, and the substrate by which (c) pattern exposure was carried out, where a substrate is heated The gas containing a steam is made to contact and humidification down stream processing into which polysilazane is made to decompose, and the development process which carries out dissolution removal of the part by which the optical exposure of the (d) aforementioned paint film was carried out are included. Hereafter, the formation approach of the polysilazane film that this invention was patternized is concretely explained in accordance with this illustrated approach.

[0012] First, in the approach of forming the polysilazane film with which this invention was patternized, the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type like the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent as a photosensitive constituent is used. As this polysilazane and polysilazane used in the photosensitive polysilazane constituent containing a photo-oxide generating agent, the following can be mentioned, for example.

[0013] (b) General formula (I)

[Formula 1]



(-- the inside of a formula, and R1, R2 and R3 -- each -- the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group is independently expressed except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals.) -- the polysilazane of the number average molecular weight 100-50,000 containing the frame expressed, or its denaturation object.

[0014] (b) General formula (II):-(SiR<sub>4</sub> (NR<sub>5</sub>) 1.5) n- (II)

(-- the inside of a formula, and R4 and R5 -- each -- expressing independently the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals, n is the integer of arbitration.) -- poly sill sesquiAZAN of the number average molecular weight 100-100,000 containing the frame expressed, and its denaturation object.

[0015] (c) being main -- repeating -- as a unit -(RSiN3)-, -(RSiN2O)-, -(RSiNO2)-, and -(RSiO3)- the polyorgano SHIROKI Southern of the number average molecular weight 300-100,000 containing [the inside of a formula and R are an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical].

[0016] (d) General formula (III) : -[SiR<sub>6</sub> (NR<sub>7</sub>)<sub>1.5</sub>]- (III)

other configuration units which consider as a basic configuration unit and are further expressed with general formula:-[SiR<sub>62</sub>NR<sub>7</sub>]- and/or -[SiR<sub>63</sub> (NR<sub>7</sub>) 0.5]- said basic configuration unit -- receiving -- 0.1-mol % - 100-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN of the number average molecular weight 100-100,000 to contain. (R6 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of carbon numbers 1-3 independently respectively among a formula, and R7 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-3 independently respectively.)

[0017] It sets to the photosensitive polysilazane constituent used by this invention, and polysilazane can also use the mixture of a copolymer with the polymer of polysilazane and others, or polysilazane and other compounds not to mention a polysilazane independent. There is a thing which has the shape of a chain, annular, or the structure of cross linkage, or a thing which has the structure of these plurality in intramolecular at coincidence, and independent [ these ] or mixture can also be used for the polysilazane used. About these polysilazane, from the degree of hardness of the film obtained, or the point of compactness, perhydro polysilazane is desirable and ORGANO polysilazane is desirable from a flexible point. Selection of these polysilazane can be suitably performed according to an application, if it is this contractor.

[0018] The polysilazane described above is well-known, or can be manufactured according to a well-known approach. Specifically, manufacture of polysilazane is indicated by JP,63-16325,B, JP,61-89230,A, 62-156135 official report, D.Seyferth et al., Communication of Am.Cer.Soc., C-13, January (1983), and Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 25, 10 (1984), etc., for example.

Moreover, you may be the PORIME taro silazane which contains a metal atom in structure further as may be reported by JP,49-69717,A and D.SeyferthCommunication of Am.Cer.Soc., C-132, and July (1984) about the polysilazane which has the structure of cross linkage in intramolecular.

[0019] In addition, a repeat unit which is reported to JP,62-195024,A is [(SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(NH)<sub>m</sub>] and [(SiH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>O] (among these formulas). n, m, and r -- respectively -- 1, 2, or 3 -- it is -- the Pori Shiroki Southern to which it is expressed -- The PORIBORO silazane excellent in the thermal resistance which a boron compound is made to react to polysilazane which is reported to JP,2-84437,A, and is manufactured, JP,63-81122,A, 63-191832, the PORIME taro silazane that polysilazane and a metal alkoxide which are reported to JP,2-77427,A are made to react, and is manufactured, JP,1-138108,A, 1-138107, 1-203429, Make molecular weight which is reported to 1-203430, 4-63833, and a 3-320167 official report increase, or (Front 4 persons of the above-mentioned official report), The inorganic (back 2 persons) silazane high polymer and reforming polysilazane which raised hydrolysis-proof nature, JP,2-175726,A, 5-86200, 5-331293, Copolymerization polysilazane advantageous to thick-film-izing which introduced the organic component into polysilazane which is reported to the 3-31326 official report, JP,5-238827,A, 6-122852, 6-299188, The construction to metals which added or added the catalyst compound for promoting ceramics-ization to polysilazane which is reported to 6-306329, 6-240208, and a 7-196986 official report, such as plastics and aluminum, is possible. The low-temperature ceramics-ized polysilazane ceramics-ized more at low temperature can be used similarly.

[0020] the number average molecular weight 100-100,000 in which the polysilazane which can be suitably used in this invention contains the frame mainly expressed with the above-mentioned general formula (II) -- they are poly sill sesquiAZAN of 300-10,000, and its derivative preferably. More suitable poly sill sesquiAZAN is a polyphenyl silazane whose R<sub>4</sub> is a phenyl group and whose R<sub>5</sub> is hydrogen among a formula (II) among the poly methyl silazane whose R<sub>4</sub> is a methyl group and whose R<sub>5</sub> is hydrogen, or a formula (II). Such polysilazane is easily obtained by using R<sub>4</sub>SiCl<sub>3</sub> for a start raw material in the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane. Please refer to JP,63-16325,B about the ammonolysis at the time of compounding polysilazane, for example.

[0021] Moreover, it is polysilazane which can also use suitably the polyorgano SHIROKI Southern described above (Ha) in this invention. This polyorgano SHIROKI Southern can manufacture the organic halo silane shown by general formula R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub> [R is an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical among a formula, and X is a halogen atom, and n is 1 or 2] by making it react with ammonia and water. Since such polyorgano SHIROKI Southern can obtain the baking film in which a low dielectric constant is shown even when it processes at an elevated temperature, it is useful especially as a precursor of an interlayer insulation film. Moreover, in the case of polyorgano SHIROKI Southern, by changing the oxygen content contained in a principal chain, the specific inductive capacity of the baking film can be controlled and there is also an advantage that desired specific inductive capacity can be obtained easily. Please refer to a Japanese-Patent-Application-No. No. 528633 [ ten to ] specification (WO 98/029475) about the detail of such polyorgano SHIROKI Southern and its manufacture approach.

[0022] Moreover, in this invention, denaturation poly sill sesquiAZAN indicated by the above-mentioned (d) can also be preferably used as polysilazane. This denaturation poly sill sesquiAZAN can obtain easily R<sub>6</sub>SiCl<sub>3</sub>, R<sub>6</sub>SiCl<sub>2</sub>, and/or R<sub>6</sub>SiCl as a start raw material in the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane by using back 2 persons by the mole fraction corresponding to the content ratio of a configuration unit besides the above.

[0023] A photo-oxide generating agent is contained in the photosensitive polysilazane constituent preferably used in this invention. As an example of this photo-oxide generating agent, a peroxide, a naphthoquinonediazide sulfonate, nitrobenzyl ester, etc. are specifically mentioned. Moreover, benzoin tosylate is also useful. These photo-oxide generating agents can also be combined and used if needed. Hereafter, although the example of a peroxide, a naphthoquinonediazide sulfonate, and nitrobenzyl ester is shown, the photo-oxide generating agent which can be used for the photosensitive polysilazane constituent with which this is mere instantiation and this invention was patternized is not limited to these things indicated concretely.

[0024] The photo-oxide generating agent of a peroxide system : 3, 3', 4, a 4'-tetrapod (t-butylperoxy dicarbonyl) benzophenone, t-butylperoxy benzoate, methyl-ethyl-ketone peroxide, Cyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, Methyl acetoacetate peroxide, acetylacetone peroxide, The 1 and 1-screws (t-hexyl peroxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, The 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screws (t-butylperoxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, G t-butylperoxy-2-methylcyclohexane, 1, and 1-screw (t-butylperoxy) cyclohexane, 1 and 1-screw (t-butylperoxy) cyclo dodecane, 2, and 2-screw (t-butylperoxy) butane, n-butyl 4 and 4-screw (t-butylperoxy) valerate, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxy cyclohexyl) propane, P-menthonaphtene hydroperoxide, a diisopropylbenzene hydroperoxide, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-hexyl hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene, Dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexane, t-butyl cumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexyne -3, isobutyryl peroxide, 3, 5, and 5-trimethylhexanoylperoxide, octanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, succinic-acid peroxide, m-toluoyl benzoyl peroxide, benzoyl peroxide, G n-propyl peroxy dicarbonate, diisopropyl peroxy dicarbonate, Screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, G 2-ethoxyethyl peroxy dicarbonate, G 2-ethylhexyl peroxy dicarbonate, G 3-methoxy butylperoxy dicarbonate, JI (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxy dicarbonate, alpha and alpha'-screw (neo decanoyl peroxy) G SOBUBO pill benzene, Cumyl peroxy neo decanoate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy neo decanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, t-hexyl peroxy neo decanoate, t-butylperoxy neo decanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy pivalate, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (2-ethyl hexa noil peroxy) hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy iso butyrate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-butylperoxy maleic acid, t-butylperoxy 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy laurate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-(m-toluoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy isopropyl mono-carbonate, t-butylperoxy 2-ethylhexyl mono-carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-

screw (benzoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy-m-toluoyl benzoate, Screw (t-butylperoxy) isophthalate, t-butylperoxy allyl compound mono-carbonate, t-butyl trimethylsilyl peroxide, 1, 3-JI (t-butyl pel OKIJI carbonyl) benzene, etc.

[0025] Naphthoquinonediazide sulfonate : 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), A 2, 3, 4, and 4'- trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), etc.

[0026] Nitrobenzyl ester: Nitrobenzyl tosylate, dinitro benzyl tosylate, nitrobenzyl chloride, dinitro benzyl chloride, nitrobenzyl bromide, dinitro benzyl bromide, nitrobenzyl acetate, dinitro benzyl acetate, nitrobenzyl TORIKURORO acetate, nitrobenzyl trifluoroacetate, etc.

[0027] Although the content in the inside of the photosensitive polysilazane constituent of these photo-oxide generating agents is made into a proper amount according to the class of photo-oxide generating agent, and the application of a photosensitive constituent, generally it is 1 - 20 % of the weight more preferably 0.1 to 20% of the weight 0.05 to 50% of the weight to polysilazane weight.

[0028] In the photosensitive polysilazane constituent containing the polysilazane used by this invention, and a photo-oxide generating agent, sensitizing dye may contain if needed. It becomes possible to expose depending on the combination of a photo-oxide generating agent and sensitizing dye according to the cheaper light source of a high pressure mercury vapor lamp (360-430nm) etc. in the case of exposure. As sensitizing dye, colors, such as a coumarin, keto coumarins and those derivatives, pyrylium salt and thio pyrylium salt, and cyanine dye, a carbocyanine color, are mentioned. Generally these sensitizing dye is preferably used at 1 - 20 % of the weight 0.05 to 50% of the weight to polysilazane weight.

[0029] Moreover, when sensitizing dye is used, the obtained coat may color. In using the constituent concerned as resists, such as etching resist, since the resist concerned is removed after termination of desired patterning processing, coloring of a resist hardly poses a problem. However, when using it, without calcinating the patternized coat and removing this coat after patterning (for example, when using the coat after baking as an interlayer insulation film of a display device etc.), it may be required for the coat after baking to be transparent to the light. Even in such a case, although it seldom becomes a problem since sensitizing dye is usually disassembled by the photo-oxide generating agent contained in a photosensitive polysilazane constituent at the time of coat baking and the rarefaction of the coat is carried out, depending on the purpose of use, transparency a non-colored coat may be needed further. In such a case, although sensitizing dye can be disassembled into a photosensitive polysilazane constituent at the time of coat baking, to the photoreaction, the oxidation catalyst which does not involve may be added separately. As an example of such an oxidation catalyst, metaled organic compounds, particles, etc., such as propionic-acid palladium, acetic-acid palladium, acetylacetato platinum, ethyl acetonato platinum, a palladium particle, and a platinum particle, can be mentioned. When adding an oxidation catalyst, generally the amount of an oxidation catalyst is 0.1 - 5 % of the weight preferably 0.05 to 10% of the weight to polysilazane weight. Unnecessary coloring matter can be disassembled and decolorized by adding such an oxidation catalyst, and also ceramics-ization of polysilazane can also be promoted.

[0030] Moreover, to a photosensitive polysilazane constituent, by adding a pigment, it excels in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and the good color filter and black matrix of pattern precision can be acquired. As an example of the pigment which can be added to a polysilazane constituent, graphite, carbon black, black titanium oxide, ferrous oxide, a copper chromium system plaque, \*\*\*\* manganese system black, cobalt iron chromium system black, etc. are mentioned. Generally a pigment addition is 10 - 500 % of the weight preferably 0.05 to 1000% of the weight to polysilazane weight.

[0031] In using a solvent in a photosensitive polysilazane constituent Benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, diethylbenzene, Aromatic compound; cyclohexane; cyclohexene; decahydronaphthalene; dipentenes, such as trimethyl benzene and triethyl benzene; N pentane, i-pentane, n-hexane, i-hexane, n-heptane, i-heptane, N-octane, i-octane, n-nonane, i-nonane, n-Deccan, saturated hydrocarbon compound

[, such as i-Deccan, ]; -- ethylcyclohexane; -- methylcyclohexane; -- p-menthonaphptene; -- dipropyl ether -- ether [, such as dibutyl ether, ]; -- ketones [, such as methyl isobutyl ketone (MIBK) ]; -- butyl acetate -- Ester, such as cyclohexyl acetate, butyl stearate, and ethyl lactate; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as the propylene glycol monoethyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, It is desirable to use propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate. When using these solvents, in order to adjust the solubility of polysilazane, and the vapor rate of a solvent, two or more kinds of solvents may be mixed. As for the amount of the solvent used, polysilazane concentration is used 0.1 to 50% of the weight among a constituent in the amount which becomes 0.1 - 40 % of the weight more preferably.

[0032] Furthermore, fillers, such as non-oxide system inorganic substances, such as oxide system inorganic substances, such as a silica, silicon carbide, and silicon nitride, and a metal powder, a leveling agent, a defoaming agent, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, PH regulator, a dispersant and a surface treatment agent, a plasticizer, a dryer, and an antisagging agent may be added to a photosensitive polysilazane constituent if needed.

[0033] A photosensitive polysilazane constituent is applied on the substrate of arbitration, such as a silicon substrate and a glass substrate, by the applying method or printing known conventionally [, such as a roll coat, an immersion coat, a bar coat, a spin coat, and a spray coat, ], and a paint film is formed. When 40-200 degrees C is 60-120 degrees C in temperature preferably in order for a paint film to dry this paint film if needed and to decrease the amount of subsequent degasifying, and are based on a hot plate and being preferably based for 30 - 90 seconds, and on clean oven for 10 - 180 seconds, it is preferably prebaked for 5 - 15 minutes for 1 - 30 minutes (heat-treatment). If the paint film is required, it can also be made into desired thickness by applying repeatedly. As for desired thickness, in the case of a photoresist, in the case of 0.05-2 micrometers and an interlayer insulation film, 0.3-3 etc. micrometers etc. becomes with a standard in the case of 0.5-4 micrometers, a color filter, or a black matrix.

[0034] Subsequently the paint film of a photosensitive polysilazane constituent is exposed. In this exposure process, an optical pattern-like exposure is made using a photo mask if needed, using a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an excimer laser, an X-ray, an electron ray, etc. as the exposure light source. Although the amount of exposure luminous energies in the case of exposure is based also on the thickness of the light source or a paint film, they are usually 0.1 mJ/cm<sup>2</sup> and the above desirably two or more 0.05 mJ/cm. Although there is especially no upper limit, when many exposures are set up too much, from the relation of the processing time, it is not practical and they are usually two or less 1000 mJ/cm. Generally, exposure may adopt the ambient atmosphere which carried out enrichment of the oxygen content a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) or nitrogen-gas-atmosphere mind, then in order to promote decomposition of polysilazane, although it is good.

[0035] By exposure of the photosensitive polysilazane constituent containing a photo-oxide generating agent, an acid is generated in a constituent and, thereby, Si-N association of polysilazane \*\*\*\*. Subsequently, the exposed photosensitive polysilazane constituent is covered over humidification processing. If moisture supply is continuously performed by this humidification processing into the film, the acid once contributed to \*\*\*\* of Si-N association will work as a \*\*\*\* catalyst repeatedly, SiOH-ization will be promoted, and it will become things.

[0036] Therefore, as the humidity of the gas contacted with a photosensitive polysilazane constituent is high, decomposition of polysilazane becomes quicker, but when gaseous humidity becomes too much high too much, there is a possibility that the steam from a gas may dew the film front face formed with the photosensitive polysilazane constituent. Although the water which dewed once dew condensation took place is considered because it can move only as a seemingly big molecule by hydrogen bond, the disintegration of polysilazane may progress only near the front face of the film formed with the photosensitive polysilazane constituent. Moreover, although guessed because the catabolic rate of the

part to which the water which dewed adhered by this becomes low, a field unremovable in an exposure region at the time of the development by the subsequent alkali water solution, i.e., development residue, may occur. In order to prevent this, gaseous humidity conditions need to be adjusted to a spreading film front face in the range which dew condensation does not produce. When it expresses with the scale of the relative humidity to the temperature of a substrate, more than 35%RH of the humidity of this gas is desirable, and it is more than 50%RH still more preferably more than 40%RH more preferably.

Although there is especially no upper limit of relative humidity, it is practical to use the gas which there is a possibility that dew condensation may occur as it described above, when it became not much high, and has the relative humidity below 90%RH from this viewpoint. [0037] What is necessary is just to make it the gas containing a steam touch a substrate in the humidification process of this polysilazane. What is necessary is to place the substrate which has the film of the photosensitive polysilazane constituent usually exposed in the humidification processor, and just to introduce the gas containing a steam continuously in this processor for contact into the gas containing the film and steam of the exposed photosensitive polysilazane constituent. Moreover, if required at this time, the humidity of the gas to introduce will be humidified further, and it may be made to make high humidity of the gas in contact with a coat. The inner capacity of a processor is large, and when the moisture which disassembly of a coat takes fully exists in equipment, it is not necessary to supply continuously the gas which contains a steam in a processor, and you may make it fill up only a steam in a processor. At this time, it is desirable that a substrate is put for example, on a heating plate, and it is made to heat during humidification processing. After holding the condition of the predetermined time above so that a superfluous steam cannot touch a substrate, a substrate is taken out and returned to a room temperature. Whenever [ stoving temperature / of a substrate ], the more temperature arranges quantity, the more the dew condensation to a paint film front face stops being able to happen easily. For this reason, it is more desirable for whenever [ stoving temperature / of a substrate ] to be high temperature since the absolute water vapor content contained into a gas can be set up more highly. Although whenever [ stoving temperature ] is desirably made into 30 degrees C or more beyond a room temperature, since a steam partial pressure cannot be raised unless it is heating and the humidifier of a pressurization mold, in the temperature of 100 degrees C or more, cautions are required. Moreover, SiOH generated by humidification as it is not much high temperature turns SiOSi, and a possibility of becoming insoluble is in an alkali water solution. Therefore, practical upper limit temperature is about 100 degrees C. In addition, although the case where a substrate was set in a processor in the above was described, humidification processing may be performed in atmospheric air not using a processor. Moreover, what is necessary is for heating of a substrate to warm beforehand the gas used for humidification processing besides heating by the above-mentioned heating plate, and just to perform it by the approach of arbitration, such as introducing this into a humidification processor.

[0038] The photosensitive polysilazane constituent film is developed with an alkali developer after the decomposition promotion process of polysilazane using the well-known development approach, such as paddle development, DIP development, and shower development. By this, the exposure part of the photosensitive polysilazane constituent film is removed, an unexposed part remains on a substrate, and a pattern is formed. Since the polysilazane film of the unexposed section is hardly swollen in an alkali developer, the pattern of the polysilazane by which decomposition removal is carried out with the pattern of exposure light is nearly completely in agreement, and a good pattern precision is acquired.

[0039] As an alkali developer, water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a choline, a specific silicate and a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, are mentioned, for example. When the polysilazane film is used as ETCHIINGUPATAN of a semiconductor device, or when being used as a back interlayer insulation film converted into the silica system ceramics, it is desirable to use the water solution of the alkali which does not contain a metal ion in a developer.

Although the time amount which development takes is based also on thickness or a solvent, generally it is 0.5 - 3 minutes preferably for 0.1 to 5 minutes. Moreover, generally 20-50 degrees C of development temperature are 20-30 degrees C preferably.

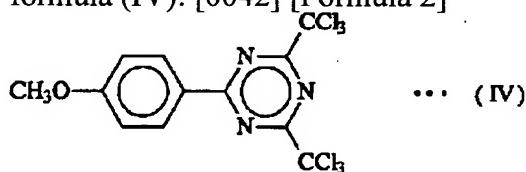
[0040] The rinse of the polysilazane film with which it was patternized after development is carried out

with pure water, and by drying, being used as an etching mask as it is, or carrying out after [ a pure-water rinse ] long duration (for example, one days or more) neglect, or calcinating, it is converted into a silica system ceramic coat, and is used as an interlayer insulation film etc. Although burning temperature is based also on the thermal resistance of the class of polysilazane to be used, a substrate, electronic parts, etc., etc., generally, 50-1000 degrees C, it is 150 degrees C - 450 degrees C more preferably, and is preferably made into 10 minutes or more 5 minutes or more 100-1000 degrees C. Generally, although it is good, the ambient atmosphere which carried out enrichment of an oxygen content and/or the steam partial pressure a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air), then in order to promote oxidation of polysilazane may be used for a firing environments. Thus, the obtained silica system ceramic coat can show more than 3.3 or less dielectric constant, and the resistivity of 1013ohms and cm depending on five or less dielectric constant and the case.

[0041]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, the mode of this invention is not limited to a thing given in these examples.

example 1-[SiCH<sub>3</sub>(NH)1.5]- a basic configuration -- carrying out -[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH)0.5] -five-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN to contain -- receiving -- as a photo-oxide generating agent -- formula (IV): [0042] [Formula 2]



[0043] It came out and the triazine derivative shown was added 1% of the weight, this mixture was diluted with propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) so that total-solids concentration might turn into concentration 10% of the weight, and the photosensitive polysilazane constituent was prepared. The spin coat (1000rpm) of this photosensitive polysilazane constituent was carried out on the silicon substrate, 90 degrees C and prebaking for 90 seconds were performed, and the paint film of 0.4-micrometer thickness was formed. It let the mask which has 1:1line- which has various line breadth for the substrate which has the paint film of this photosensitive polysilazane constituent, using a KrF excimer laser aligner as an aligner, and - tooth-space pattern pass, and the exposure was changed and exposed at 15 mJ/cm<sup>2</sup> step from 10 mJ/cm<sup>2</sup> to 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Subsequently, humidification processing for 5 minutes was performed in 25 degrees C and 60%RH, the substrate was developed for 1 minute in the TMAH water solution 2.38% of the weight, the rinse of the substrate was carried out with pure water after that, SEM observation of the obtained pattern was carried out, the light exposure which the film of the exposure section has removed completely was defined as sensibility, and was observed, and the result of Table 1 was obtained.

[0044] Except making example of comparison 1 humidification processing conditions into conditions given in Table 1, it carried out like the example 1 and the result of Table 1 was obtained.

[0045]

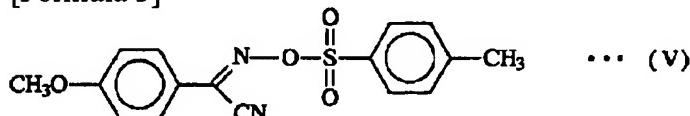
[Table 1]

	加湿処理条件			感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
	温度 (℃)	湿度 (%RH)	処理時間 (分)	
実施例 1	25	50	5	70
比較例 1	25	35	0	>1000

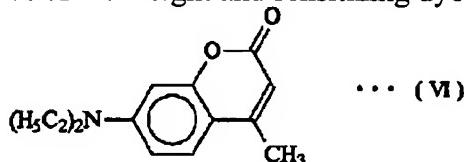
[0046] The result of the above-mentioned table 1 shows that the sensibility of a photosensitive polysilazane constituent can improve and the processing time can be shortened by this by raising the humidity of the ambient atmosphere at the time of processing.

[0047] an example 2 - 4-[SiCH<sub>3</sub>(NH)1.5]- a basic configuration -- carrying out -[Si<sub>2</sub>(NH)](CH<sub>3</sub>) -ten-mol % -- denaturation poly silyl sesquiAZAN to contain -- receiving -- as a photo-oxide generating agent -- formula (V): [0048]

[Formula 3]



[0049] It is formula (VI): [0050] considering the sulfo KISHIMU derivative come out of and shown as 5 % of the weight and sensitizing dye. [Formula 4]



[0051] It came out and the coumarin derivative shown was added 10% of the weight, respectively, it diluted with butyl acetate so that total-solids concentration might turn into concentration 10% of the weight, and the photosensitive polysilazane constituent was prepared. The spin coat (1000rpm) of this photosensitive constituent was carried out on the silicon substrate, spin desiccation was performed, and the paint film of 0.4-micrometer thickness was formed. Subsequently, it let the mask which has 1:1line-which has various line breadth with i line aligner, and - tooth-space pattern pass, and, as for 0.1 mJ/cm<sup>2</sup> to 1 mJ/cm<sup>2</sup>, 1000 mJ/cm<sup>2</sup> exposed 100 mJ/cm<sup>2</sup> from the exposure of 10 mJ/cm<sup>2</sup> step, and 100 mJ/cm<sup>2</sup> from the exposure of 1 mJ/cm<sup>2</sup> step, and 10 mJ/cm<sup>2</sup> with the exposure of 100 mJ/cm<sup>2</sup> step to 10 mJ/cm<sup>2</sup> from the exposure of 0.1 mJ/cm<sup>2</sup> step, and 1 mJ/cm<sup>2</sup>, respectively. Subsequently, the exposed substrate was put on the heating plate in a humidification processor, it processed on the humidification processing conditions of a publication to Table 2, a development and rinse processing were performed like the example 1, and the sensibility of a publication was obtained to Table 2.

[0052] Except making example of comparison 2 humidification processing conditions into conditions given in Table 2, it carried out like the example 2 and the result of Table 2 was obtained.

[0053]

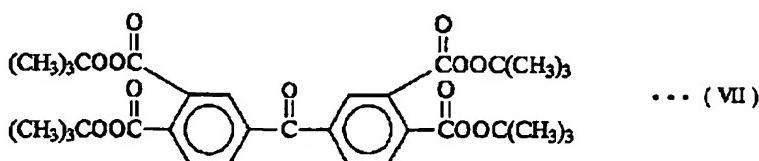
[Table 2]

	加湿処理条件			感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
	温度 (℃)	湿度 (RH%)	処理時間 (分)	
実施例 2	25	60	5	70
実施例 3	50	50	3	10
実施例 4	90	50	1	0.2
比較例 2	25	35	0	>1000

[0054] While being able to attain shortening of the processing time by heating a substrate in case it processes so that clearly from Table 1 and 2, it turns out that improvement in sensibility will be found if humidification processing is performed under heating conditions even if it processes at the same humidity, therefore shortening of the processing time by this is also attained.

[0055] an example 5 - 7-[SiCH<sub>3</sub>(NH)1.5]- a basic configuration -- carrying out -[Si(Ph)<sub>2</sub>](NH) -ten-mol % -- denaturation poly silyl sesquiAZAN (Ph: phenyl group) to contain -- receiving -- as a photo-oxide generating agent -- formula (VII): [0056]

[Formula 5]



[0057] It came out and the peroxide shown was added 1% of the weight, this mixture was diluted with PGMEA so that total-solids concentration might turn into concentration 30% of the weight, and the photosensitive polysilazane constituent was prepared. The spin coat of this photosensitive polysilazane constituent was carried out by 3000rpm on the silicon substrate, 60 degrees C and prebaking for 60 seconds were performed, and the paint film of 0.8-micrometer thickness was formed. It let the mask which has 1:1line- which has various line breadth for the substrate which has the paint film of this photosensitive polysilazane constituent, using an electron ray aligner as an aligner, and - tooth-space pattern pass, and 80micro of pattern printing was performed with the light exposure of C/cm<sup>2</sup>. Subsequently, after processing a substrate on the humidification processing conditions of a publication to Table 3, negatives were developed for 1 minute in the TMAH water solution 2.38% of the weight, and the pure-water rinse of the substrate was carried out after that, the obtained pattern was observed in SEM, and the situation of collapse of a pattern was checked. The minimum pattern line breadth not collapsing is shown in Table 3.

[0058]

[Table 3]

	加湿処理条件			倒壊しない 最小パターン (μm)
	温度 (℃)	湿度 (%RH)	処理時間 (分)	
実施例 5	25	50	10	0.5
実施例 6	30	50	3	0.3
実施例 7	70	50	3	0.075

[0059] By the development under heating and humidification conditions, collapse of a pattern cannot take place easily, and it becomes, namely, it turns out that the adhesion to the substrate of a pattern is improved so that clearly from Table 3.

[0060]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, humidification processing can be performed in a short time by performing polysilazane decomposition promotion processing after exposure of a photosensitive polysilazane constituent using a steam content gas. Moreover, while an improvement of sensibility is achieved by making gaseous humidity high in that case, compaction of the processing time can also be aimed at. Furthermore, the effectiveness that processing on high humidity conditions will still be attained if humidification processing is performed where a substrate is heated at that time, and an improvement of the further sensibility, the rise of processing speed, and an improvement of the adhesion of a substrate and a photosensitive polysilazane constituent also become possible can be acquired. Moreover, the patternized polysilazane film which was obtained by this invention can be used as interlayer insulation films, such as a semiconductor device or a liquid crystal display, etc. by making it convert into a silica system ceramic coat while remaining as it is and being able to use as a coat which constitutes a resist or display devices, such as ETCHIINGUREJISUTO, etc.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by developing negatives after carrying out humidification processing of the exposed photosensitive polysilazane constituent film in the approach of forming the polysilazane film patternized by applying a photosensitive polysilazane constituent to a substrate and developing it after exposure.

[Claim 2] The formation approach of the patternized polysilazane film which is characterized by heating the photosensitive polysilazane constituent film at the time of humidification processing in the formation approach of the patternized polysilazane film according to claim 1.

---

[Translation done.]